



(19) RU (11) 2 087 496 (13) C1
(51) МПК⁶ C 08 L 27/06, 51/06

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94013204/04, 14.04.1994

(46) Дата публикации: 20.08.1997

(56) Ссылки: 1. Авторское свидетельство СССР N 1509375, кл. С 08 L 27/06, 1989. 2. Авторское свидетельство СССР N 1578154, кл. С 08 L 27/06, 1990. 3. Авторское свидетельство СССР N 1073260, кл. С 08 L 27/06, 1984. 4. Авторское свидетельство СССР N 1420006, кл. С 08 L 27/06, 1988.

(71) Заявитель:
Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии полимеров
им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом (RU)

(72) Изобретатель: Потепалова Светлана
Николаевна [RU],
Савельев Анатолий
Павлович [RU], Заводчикова Наталья
Никиторовна [RU], Еремина Ирина
Михайловна [RU], Богдан Любомир
Петрович [UA], Нусьо Юрий Иванович [UA]

(73) Патентообладатель:
Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии полимеров
им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом (RU)

(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к составу полимерной композиции на основе модифицированного полимера винилхлорида (ВХ), применяемой, например, для изготовления профильно-погонажных изделий, листов, пленок и т.д. Для увеличения твердости полимерной композиции и сохранения ее после старения

полимерная композиция содержит, мас.ч.: 100
модифицированного полимера ВХ с
содержанием в нем 1-9 мас.% сополимера
этилен-винилацетат (ВА), включающего 20-65
мас.% ВА, 2-6 термостабилизатора и 0,1-3
смазки. Твердость полимерной композиции до
старения 79-82 усл. ед., после старения
78-81 усл. ед. 1 табл.

RU ? 087496 C1

RU 2087496 C1



(19) RU (11) 2 087 496 (13) C1
(51) Int. Cl. 6 C 08 L 27/06, 51/06

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94013204/04, 14.04.1994

(46) Date of publication: 20.08.1997

(71) Applicant:
Gosudarstvennyj nauchno-issledovatel'skij
institut khimii i tekhnologii polimerov
im.akad.V.A.Kargina s opytnym zavodom (RU)

(72) Inventor: Potepalova Svetlana
Nikolaevna[RU],
Savel'ev Anatolij Pavlovich[RU], Zavodchikova
Natalija Nikiforovna[RU], Eremina Irina
Mikhailovna[RU], Bogdan Ljubomir
Petrovich[UA], Nus'o Jurij Ivanovich[UA]

(73) Proprietor:
Gosudarstvennyj nauchno-issledovatel'skij
institut khimii i tekhnologii polimerov
im.akad.V.A.Kargina s opytnym zavodom (RU)

(54) POLYMERIC COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers, more particularly manufacture of shaped products and sheets, films. SUBSTANCE: polymeric composition comprises (wt parts): 100 modified vinyl chloride polymer containing 1.9 wt% ethylene-vinyl acetate copolymer

comprising 20-65 wt% vinyl acetate, 2-6 thermostabilizer and 0.1-3 lubricant. Hardness of polymeric composition prior to ageing ranges from 79 to 82 conventional units and, after ageing, 78-81 conventional units. EFFECT: improved properties. 1 tbl

RU 2 087 496 C1

RU 2 087 496 C1

Изобретение относится к составу полимерной композиции на основе модифицированного полимера винилхлорида (ВХ), включающего сополимер этилена и винилакетата (ЭВА), применяемой для изготовления профильно-погонажных изделий методом экструзии, для изделий, получаемых методами питья под давлением и формированием и формованием, для получения листов и пленок каландрованием и прессованием, с повышением, с повышенной твердостью, эксплуатируемых в атмосферных условиях.

Известно, что из полимерной композиции (1), содержащей в своем составе супензионный поливинилхлорид (ПВХ), стабилизатор, смазку и модификатор сополимер бутадиена с акрилонитрилом, получают листы с твердостью до 70 условных единиц (усл. ед.) (Под твердостью пластических масс подразумевают их способность сопротивляться (внедрению других тел)

Из полимерной композиции (2), включающей в свой состав, мас.ч. 80-20 супензионного ПВХ, 20-80 модификатора акрилового ряда, стабилизатор и наполнитель, получают полые изделия и листы с твердостью до 75 усл. ед.

Известна полимерная композиция для получения листов, профилей, труб и др. (3). Композиция содержит, мас.ч. 100 супензионного или блочного ПВХ, 1,5-2 олововорганического стабилизатора и 0,1-2 олововорганического стабилизатора и 0,1-2 камфоры синтетической.

Известна также полимерная композиция для получения профилей, листов, плиток, труб и т.д. (4). Композиция содержит, мас.ч. 100 супензионного ПВХ, 2-6 термостабилизатора, 30-60 карбоната кальция, 0,3-2 смазки и 0,5-10 оксида цинка или диоксида кремния.

Для получения труб, профилей и т.д. применяется полимерная композиция. Она содержит п.1 формулы изобретения, мас.ч. 20-80 супензионного ПВХ с размером частиц 0,8-9 мкм и удельной поверхностью 2-10 $\text{m}^2/\text{г}$, 1,4-5 термостабилизатора и 0,1-2 смазки. Твердость полимерных композиций составляет 70-72 усл. ед.

После эксплуатации полимерных композиций в условиях искусственного старения, например в течение 1500 ч (по ГОСТ 9.708-83 метод 2), твердость составила 59-60 усл. ед.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемой является полимерная композиция. Полимерная композиция применяется для получения профилей, труб, литьевых изделий и т.д. Она содержит, мас.ч. 100 полимера ВХ с размером частиц в микродисперсии 0,1-0,9 мкм и удельной поверхностью 4,5-5 $\text{m}^2/\text{г}$, 1,5-6 термостабилизатора и 0,1-2 смазки. Твердость полимерной композиции до и после старения по ГОСТ 9.708-83 метод 2 составляет соответственно 73-75 и 62-66 усл. ед. (см. таблицу пример 19).

Техническим результатом предлагаемого изобретения является увеличение твердости полимерной композиции и сохранение ее после старения.

Для этого полимерная композиция,

включающая полимер ВХ, термостабилизатор и смазку в качестве полимера ВХ содержит модифицированный полимер ВХ с содержанием в нем 1-9 мас. сополимера ЭВА, включающего 20-65 мас. ВА, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.

5 Модифицированный полимер ВХ 100

Термостабилизатор 2-6

Смазка 0,1-3

10 Указанный модифицированный полимер ВХ получен следующим образом. В реактор объемом 0,2 см³, снабженный импеллерной мешалкой и волнорезами, загружают 100 л водной фазы, содержащей 60 г метилоксипропилцеллюлозы, 5 г гидроокиси кальция и 400 3200 г ЭВА, содержащего 20

15 65% мас. ВА. Реактор вакуумируют 20 мин до остаточного давления 40 мм рт. ст. Затем в реактор загружают 160 г инициатора, 40 кг ВХ, регулятор молекулярной массы ВХ. Реакционную массу подогревают до

20 режимной температуры 53 60°C и процесс синтеза проводят до начала падения давления, что соответствует конверсии ВХ - 80 90%. Длительность процесса составляет 6 ч. Получают модифицированный ПВХ с константой Фикнчера (КФ) 54-68 насыпной

25 плотности (н. п.) 0,58-0,68 г/см³. Содержание ЭВА в ПВХ 1 9% мас. содержание ВА в ЭВА 20 65% мас. Массовую долю хлора и содержание ВХ определяют по ГОСТ 25303 82.

В составе полимерных композиций 30 указанный модифицированный полимер ВХ ранее не использовался.

В качестве термостабилизатора полимерной композиции содержит, например, смеси стеарата бария (СтВа ТУ 6 09 281 76), стеарата кадмия (СтСа ТУ 6 - 09 7 76) и двухосновного фосфита свинца (ДОФС, стандарт Германии N 15 90), трехосновного сульфата свинца (ТОСС, ТУ 6 09 4098 75), двухосновного стеарата свинца (ДОСС, ТУ 6 09 3928 75) и ДОФС, ТОСС и ДОСС, стеарата кальция (СтСа ТУ 6 14 722 76), стеарата цинка (СтZn ТУ 6 09 17 262 88) и ДОФС, СтСа и СтZn, СтВа и ДОСС, СтВа и ТОСС, ТОСС, СтСа и ДОФС и др. В качестве смазок: стеарин ГОСТ 6484 64, неполный эфир диэтиленгликоля и синтетической жирной кислоты С₁₇ С₂₀, модифицированный 0,8 - 1,5% цинковой соли синтетической жирной кислоты С₁₇ С₂₀ (НЭ, ТУ 88 УССР 19204 84), полистиленовый воск ПВ 200 ТУ 6 08 1516 77, парафин ГОСТ 23683 79 или их смеси.

Сопоставительный анализ предлагаемого технического решения с прототипом позволяет сделать вывод, что заявляемая полимерная композиция отличается от известной использованием в качестве полимера модифицированного полимера на основе ВХ и 1 9 мас. сополимера ЭВА, содержащего 20 65% мас. ВА и полученного описанным выше способом. Это позволяет авторам сделать вывод о новизне заявляемой полимерной композиции.

Анализ других известных полимерных композиций показал, что признак, отличающий заявляемое техническое решение, не выявлен и в этих изобретениях и этот признак проявляет свойства, отличные от свойств известных технических решений и превышающие их. Это позволяет, по мнению авторов, предположить, что предлагаемое техническое решение соответствует критерию

"изобретательский уровень". Твердость предлагаемых полимерных композиций до старения составляет 79-82 усл. ед. после старения она практически не изменилась (см. таблицу примеры 1-18).

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. 100 мас. ч. модифицированного полимера ВХ ЭВА, содержащего 1% мас. ЭВА, 20% мас. ВА (Кф 54, н. п. 0,58 г/см³), 0,5 мас. ч. СтВа, 0,5 мас. ч. СтCd, 1 мас. ч. ДОФС и 0,1 мас. ч. стеарана загружают в разогретый смеситель, перемешивают в течение 20-25 мин при температуре 110 ± 5°C. Композицию вальцовывают при 170°C в течение 7 мин в пленку, которую прессуют в листы толщиной 4 ± 0,1 мм при температуре 175°C и давлении 150-200 кг/см² в течение 7-5 мин. Из пластин готовят образцы для испытаний на твердость по ГОСТ 24621-81 (Шор Д). старение образцов проводят по ГОСТ 9708-83 (метод 2). Показания твердости определяют по условной шкале.

Примеры 2-18 по предлагаемому изобретению.

Пример 19 для сравнения.

Составы и свойства полимерных композиций приведены в таблице. Способ

приготовления композиций и методы их испытаний аналогичны приведенным в примере 1.

Из приведенных в таблице данных видно, что использование в составе предлагаемой полимерной композиции модифицированного полимера ВХ, содержащего 1-9 мас. ВА, увеличивает твердость образцов до 79-82 усл. ед. и сохраняет эти значения (78-81 усл. ед.) после старения полимерной композиции.

Формула изобретения:

Полимерная композиция, включающая полимер винилхлорида, термостабилизатор и смазку, отличающаяся тем, что в качестве полимера винилхлорида она содержит продукт супензационной полимеризации винилхлорида под действием радикального инициатора в присутствии сополимера этилена с винилацетатом, содержащего 20-65 мас. звеньев винилацетата, с получением модифицированного поливинилхлорида, содержащего 1-9 мас. сополимера этилена с винилацетатом, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.

Полимер винилхлорида 100
Термостабилизатор 2-6
Смазка 0,1-3,0и

30

35

40

45

50

55

60

RU 2087496 C1

RU 2087496 C1

№ п/п	Составы композиций, мас.ч.	Свойства композиций	
		тврдость до старения	тврдость после старения (1500 ч)
Предлагаемые			
1.	Модифицированный полимер (ЭВА 1% ВА 20% Кф 54 Н.П. 0,58 г/см ³) СтВа 0,5 СтCd 0,5 ДОФС 1,0 Стеарин 0,1	100 82	80
2.	Модифицированный полимер (ЭВА 4,8% ВА 32% Кф 60 Н.П. 0,62 г/см ³) СтВа 0,5 СтCd 1,5 ДОФС 2,0 Стеарин 0,5	100 81	80
3.	Модифицированный полимер (ЭВА 9% ВА 65% Кф 68 Н.П. 0,68 г/см ³) СтВа 2 СтCd 2 ДОФС 2 Стеарин 1	100 80	79
4.	Модифицированный полимер (ЭВА 1% ВА 20% Кф 54 Н.П. 0,58г/см ³) ТОСС 1,0 ДОСС 0,5 ДОФС 0,5 ПВ-200 0,05 НЭ 0,05	100 82	80
5.	Модифицированный полимер (ЭВА 6% ВА 40% Кф 60 Н.П. 0,62 г/см ³) ТОСС 1,5 ДОСС 2,0 ДОФС 1,5 ПВ-200 0,1 НЭ 1,5	100 80	78

Продолжение таблицы

№ п/п	Составы композиций, мас.ч.	Свойства композиций	
		тврдость до старения	тврдость после старения (1500 ч)
6.	Модифицированный полимер (ЭВА 9% ВА 65% Кф 68 Н.П. 0,68 г/см ³) ТОСС 1,5 ДОСС 2,5 ДОФС 2,0 НЭ 2,8 ПВ-200 0,2		
7.	Модифицированный полимер (ЭВА 1% ВА 20% Кф 54 Н.П. 0,58 г/см ³) ТОСС 0,5 ДОСС 1,5 Парафин 0,05 ПВ-200 0,05	80	80
8.	Модифицированный полимер (ЭВА 5% ВА 28% Кф 60 Н.П. 0,60 г/см ³) ТОСС 1 ДОСС 2 Парафин 0,5 ПВ-200 0,5	82	81
9.	Модифицированный полимер (ЭВА 9% ВА 65% Кф 68 Н.П. 0,68 г/см ³) ТОСС 3 ДОСС 3 Парафин 2,5 ПВ-200 0,5	80	79
10.	Модифицированный полимер (ЭВА 11% ВА 20% Кф 54 Н.П. 0,58 г/см ³) СтСа 1 СтZn 0,5 ДОСС 0,5 НЭ 0,05 Стеарин 0,05	81	80

RU 2087496 C1

RU 2087496 C1

R U 2 0 8 7 4 9 6 C 1

R U 2 0 8 7 4 9 6 C 1

Продолжение таблицы

№ п/п	Составы композиций, мас.ч.	Свойства композиций	
		тврдость до старения	тврдость после старения (1500 ч)
11.	Модифицированный полимер (ЭВА 4,8% ВА 28% Кф 60 Н.П. 0,60 г/см ³) СтСа СтZн ДОСС НЭ Стеарин	100 2,0 1,0 2,0 1,0 0,5	80 79
12.	Модифицированный полимер (ЭВА 9% ВА 65% Кф 68 Н.П. 0,68 г/см ³) СтСа СтZн ДОСС НЭ Стеарин	100 2,5 1,5 2,0 2,5 0,5	79 78
13.	Модифицированный полимер (ЭВА 1% ВА 20% Кф 54 Н.П. 0,58 г/см ³) СтСа СтZн Стеарин	100 1,5 0,5 0,1	80 80
14.	Модифицированный полимер (ЭВА 5% ВА 28% Кф 60 Н.П. 0,60 г/см ³) СтСа СтZн Стеарин	100 1,5 1,5 0,5	79 79
15.	Модифицированный полимер (ЭВА 9% ВА 65% Кф 68 Н.П. 0,68 г/см ³) СтСа СтZн Стеарин	100 4 2 2,0	79 78
16.	Модифицированный полимер (ЭВА 5,5% ВА 32% Н.П. 0,68 г/см ³) СтСа СтZн Стеарин	100	

Продолжение таблицы

№ п/п	Составы композиций, мас.ч.	Свойства композиций	
		твёрдость до старения	твёрдость после старения (1500 ч)
17.	Кф 60 Н.П. 0,60 г/см ³)		
	СтВа	2,0	
	ДОСС	2,5	
	ПВ-200	0,5	
	Модифицированный полимер (ЭВА 6%	100	
	ВА 32%		
	Кф 58 Н.П. 0,58 г/см ³)		
	СтВа	2	
	ТОСС	1	
	Парафин	0,5	
18.	Модифицированный полимер (ЭВА 5,5%	100	
	ВА 28%		
	Кф 58 Н.П. 0,60 г/см ³)		
	ТОСС	1,0	
	СтВа	2,0	
	ДОСФ	3,0	
	НЭ	1,5	
	<u>для сравнения</u> по прототипу		
		73 ÷ 75	62 - 66

RU 2087496 C1

RU 2087496 C1

<p>98-177576/16 A14 E12 (A17 E32) POLY= 94.04.14 POLYMERS CHEM TECHN RES INST 94.04.14 94RU-013204 (97.08.20) C08L 27/06, 51/06 Polymeric composition - comprises PVC modified with copolymer of ethylene and vinyl acetate, heat stabiliser and lubricant C98-056983 Addnl. Data: POTEPALOVA S N, SAVELEV A P, ZAVODCHIKOVA N N </p>	<p>POLY= 94.04.14 *RU 2087496-C1 A(4-E2B, 4-G7, 8-A4, 8-M3) E(5-B1, 5-L3C, 10-G2G2, 31-K7, 35-J)</p>
<p>The polymeric composition contains (in pts.wt.) modified PVC 100; heat stabilizer 2-6; and lubricant 0.1-3. The polymer is obtained by suspension polymerisation of vinyl chloride using free radical initiator in the presence of copolymer of ethylene and vinyl acetate containing 20-65 wt.% of vinyl acetate macromolecular chains, which gives modified PVC containing 1-9 wt.% of copolymer of ethylene with vinyl acetate. The heat stabilizer contains e.g. mixtures of barium stearate, cadmium stearate and 2-basic lead phosphite, 3-basic lead sulphate, 2-basic lead stearate, calcium stearate, zinc stearate, etc. The lubricant is e.g. stearin, unsaturated ester of diethyleneglycol and 17-20 C synthetic fatty acids modified with 0.8-1.5 % of zinc salt of synthetic fatty acids, polyethylene wax, paraffin, or their mixtures.</p>	<p>USE The compositions are used for production of profiled components obtained by extrusion, articles obtained by casting and pressure moulding, and for sheets made by calendering and pressing.</p> <p>ADVANTAGE The compositions have increased hardness which is retained after ageing under atmospheric conditions.</p> <p>EMBODIMENT The modified PVC is obtained in a reactor charged with aqueous phase containing methyloxy-propyl-cellulose, calcium hydroxide and copolymer of ethylene and vinyl acetate. The reactor is vacuumed for 20 minutes to a residual pressure of 40 mm Hg; initiator, vinyl chloride and molecular weight regulator are added. The reaction mixture is heated to 53-60 °C, and the process is continued to a pressure drop which corresponds to 80-90 % conversion; the process time is 6 hours.</p>
	RU 2087496-C+

The modified PVC is mixed with additives for 20-25 min at 110 ± 5 °C, processed by rolling for 7 minutes at 170 ± 5 °C to film which is pressed to sheets of thickness 4 ± 0.1 mm at 175 °C and 150-200 kg/cm², in 7-5 minutes. The hardness of composition before ageing is 79-82 units, and after ageing (1500 hour) 78-81 units, compared with 73-75 units and 62-66 units for prior art material.(WD) (7pp2300DwgNo.0/0)

RU 2087496-C